

PAT-NO: JP354049599A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 54049599 A

TITLE: HIGH MOLECULAR PIEZO-ELECTRIC BODY AND METHOD OF  
FABRICATING THE SAME

PUBN-DATE: April 18, 1979

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TAMURA, SAKAE

YOSHIOKA, HIROSHI

FUJIMORI, YOSHINORI

FUJIWARA, SHIGERU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOSHIBA CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP52115193

APPL-DATE: September 27, 1977

INT-CL (IPC): H01L041/18

US-CL-CURRENT: 29/25.35

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the subject piezo-electric body wherein a mesh-like high molecular layer is provided on the surface of a chain high molecular layer by plasma polymerization or glow polymerization, and is subjected to polarization treatment, thereby to obtain a thin piezo-electric membrane of high piezo-electric modulus excellent in electrical machine conversion efficiency and small in piezo-electric anisotropy.

CONSTITUTION: A mesh-like high molecular layer obtained by plasma polymerization or glow polymerization of a vinyl monomer and a polymer of methane, ethane, propane, toluenenaphthalin, anthracene or the like is provided on the surface of a chain high molecular layer such as polyester, polyethylene, vinylidene polyfluoride. To both surfaces of a resin layer fabricated by laminating the above described layers alternately suitably in two or three layers there are attached electrodes, and the thus obtained piezo-electric body is then subjected to polarization. The piezo-electric body prepared by the above described procedure manifests excellent piezo-electric characteristic without subjecting the same to elongation treatment, and even when it is

BEST AVAILABLE COPY

subjected to elongation treatment, no anisotropy is produced. A desired configuration of the piezo- electric body can be obtained. Particularly, in the case of using plasma polymerization, a uniform thin layer is easily obtained

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

⑨日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—49599

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
H 01 L 41/18

識別記号 ⑥日本分類  
1 0 2 62 C 0  
100 B 1

庁内整理番号 ④公開 昭和54年(1979)4月18日  
7131—5F

発明の数 2  
審査請求 有

(全 3 頁)

⑭高分子圧電体およびその製造方法

⑰特 願 昭52—115193

⑱出 願 昭52(1977)9月27日

⑲発 明 者 田村栄

川崎市幸区小向東芝町1 東京  
芝浦電気株式会社総合研究所内  
吉岡浩

同

川崎市幸区小向東芝町1 東京  
芝浦電気株式会社総合研究所内

⑲発 明 者 藤森良経

川崎市幸区小向東芝町1 東京  
芝浦電気株式会社総合研究所内  
藤原茂

同

川崎市幸区小向東芝町1 東京  
芝浦電気株式会社総合研究所内

⑳出 願 人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72番地

㉑代 理 人 弁理士 則近憲佑 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 高分子圧電体およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1)鎖状高分子層と、網目状高分子層とを交互に積層してなる樹脂層からなり、かつ前記樹脂層が分極されていることを特徴とした高分子圧電体。

2)鎖状高分子層表面にプラズマ重合もしくはグロー重合により網目状高分子層を設け、鎖状高分子層と網目状高分子層とを積層してなる樹脂層を形成する工程と、前記樹脂層を分極する工程とを具備したことを特徴とする高分子圧電体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、圧電特性を改善した高分子圧電体およびその製造方法に関する。

従来高分子圧電体は例えばポリベンジングルタメート、ポリメタルグルタメート、ポリ弗化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリ弗化ビニルなど極性高分子フィルムに一軸延伸など適当な前処理を施した後、直流高電界下で分極することにより

得られた。

前記高分子圧電体、特にポリ弗化ビニリデンの圧電性フィルムは電気-音響変換素子として既にヘッドホン等への実用化がなされている。このように、合成高分子からなる圧電性フィルムは、可塑性に富み、振幅の大きな電気-機械変換を行なう箇所への応用には適切な材料として今日盛んに応用研究が行なわれているが、従来の延伸処理を施した高分子圧電体の圧電定数は、極めて異方性が大きく、フィルムの両面より電圧を加えた場合、フィルム面内のX方向とY方向における振幅が異なるという重大な欠点を有していた。

この欠点を改良する目的によって弗化ビニリデンと四弗化エチレンを共重合して得られる樹脂を(A)フィルム状に加工し無延伸のまま分極処理する方法(特公昭50-29159)や、(B)強誘電体微粒子を高分子化合物中に分散させたシートを分極処理する方法(特公51-1039)等が提案されている。これらの方法によって得られた圧電体の圧電率異方性は、一軸延伸高分子圧電体の圧電率異方

性と比較して、著しく小さいことが示されているが、(A)の場合にはアセトンやジメチルホルムアミドの溶液として基板にコーティングするため、脱溶媒に長時間を要し、かつピンホールが発生しやすいために分極電圧を高くできず、高い圧電率は得られなかった。

また、(B)の場合は粒子径を圧電性を示す最小の粒子径(約1 $\mu$ m)より薄く出来ず圧電体膜の厚みは粒子径によって制限されることと、単位面積当りの質量が大きい<sup>3</sup>ために、電気-機械変換効率が、高分子圧電体よりも劣<sup>3</sup>という欠点を有していた。

本発明は圧電率異方性が小さく圧電特性が著しく改良された高分子圧電体およびその製造方法を提供することを目的とする。

本発明は鎖状高分子層と網目状高分子層とを積層した樹脂層を分極して成る高分子圧電体およびあらかじめ設けた鎖状高分子層表面に、プラズマ重合もしくはグロー重合により網目状高分子層を設けた後分極処理を施す高分子圧電体の製造方法である。

(3)

すなわち、鎖状高分子層と、プラズマ重合などによって生ずる網目状重合体層とのポアソン比が異なることに起因するものと思われる。このことは例えばプラズマ重合により得られた網目状高分子層表面に、さらに異種のモノマーにプラズマ重合など施して網目状高分子層を積層したものや、またポリイミド、エポキシなどの網目状高分子層表面に、プラズマ重合により得られた網目状高分子層を積層したものでは、圧電性を得られなかったことにより疑付けされる。

また本発明の高分子圧電体では、圧電体の形状を任意に得られ、特にプラズマ重合などを用いた場合には均一な薄膜が容易に得られ実用上極めて有効なものと見える。

以下本発明を実施例により詳細に説明する。表は本発明に係る高分子圧電体の構成、圧電定数、異方性を比較例と併せて示す。

以下余白

つまり本発明は例えば、ポリエステル、ポリエチレン、ポリ昇化ビニリデンなどの鎖状高分子層表面に、例えばビニルモノマーおよびメタン、エタン、プロパン、トルエンナフタリン、アントラセンなどの重合体のプラズマ重合(例えばジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー-Journal of Applied Polymer Sci 17 2501~2507(1973)、ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス-Journal of Applied Physics Vol 44, 4317~4321(1973)など)により得た網目状高分子層を設けるといふものであり、本発明に係る高分子圧電体では従来の如く延伸処理による圧電率異方性を生じることなく優れた圧電性を得ることができ、さらに用途上均一に薄膜化することも極めて容易なものと見える。

なお従来の高分子圧電体の圧電特性が、内部ひずみによる圧電性や、自発分極による巨視的ひずみ依存性による圧電性に起因するものと考えられているのに対し、本発明における圧電性は高分子圧電体の不均一性によるものと推定される。

(4)

第1の樹脂	第2の樹脂	積層回数	フィルム合計厚み	圧電定数(d31) [C/Secu]	異方性有無
実施例-1	ポリ昇化ビニリデン	6	10 $\mu$ m	無延伸 9.2 $\times 10^{-7}$ 1.5倍延伸 8.8 $\times 10^{-7}$	無
実施例-2	ポリエステル	6	20 $\mu$ m	無延伸 1.2 $\times 10^{-7}$ 2倍延伸 1.4 $\times 10^{-7}$	無
実施例-3	ポリエチレン	4	100 $\mu$ m	無延伸 6.5 $\times 10^{-8}$	無
実施例-4	ポリ昇化ビニリデン	4	20 $\mu$ m	無延伸 5 $\times 10^{-8}$	無

表

(6)

(5)

特開昭54-49599(3)

なお実施例-1は、鉄板表面に網状高分子層としてポリ弗化ビニリデン層を形成した後、その表面に網目状高分子層として、プラズマ重合により得た四弗化エチレンの重合体を設け、各3層づつを交互に枚層した例脂層であり、その両面にクロームの真空蒸着により設けられた電極を有し、140℃、450KV/cmの直流電界により分極処理が施されている。また実施例-2乃至4も実施例-1と同様にして得たものである。また比較例-1は、高分子材料に延伸処理を施した場合を、比較例-2は高分子材料と無機圧電材料との混合物に延伸処理を施した場合を、さらに比較例-3乃至5は網目状高分子層表面にプラズマ重合により異種の網目状高分子層を設けた場合を示す。

この結果本発明に係る高分子圧電体では延伸処理を施すことなく得られた圧電性を示し延伸処理による圧電率の向上は認められなかった。さらに比較例-1、2の如く高分子圧電体を厚くすることなく薄膜化も極めて容易になるというものである。

以上の如く本発明の高分子圧電体では、従来の

第1の例脂	第2の例脂	延伸回数	フィルム合計厚み	圧電定数(d31) (0.38esu)	異方性の有無
比較例-1	ポリ-γ-ブチルグルタマートの200倍延伸フィルム	1	200μm	2倍延伸 1.4×10 <sup>-8</sup>	有
比較例-2	ポリフッ化ビニリデンとチタン酸(100g)ベリウム(100g)の混合物	1	200μm	無延伸 4.0×10 <sup>-8</sup> 3倍延伸	有
比較例-3	ポリイミド	6	20μm	10 <sup>-10</sup> 以下	—
比較例-4	ポリイミド	4	10μm	10 <sup>-10</sup> 以下	—
比較例-5	エポキシ	4	20μm	10 <sup>-10</sup> 以下	—
比較例-6	フッ化ビニリデンのプラズマ重合体	20	4μm	1.0 <sup>-10</sup> 以下	無

(7)

如く延伸処理を施すことなく得られた圧電性が得られさらに圧電体の形状を任意に選択でき、さらに本発明方法を用いることにより数μm程度の高分子圧電体も容易に得ることができ実用上極めて有効なものである。

(8)

代理人 弁理士 則 近 勉 佑  
(ほか1名)

(9)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**